

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-063670

(43)Date of publication of application : 17.04.1982

(51)Int.Cl.

C22F 1/10
C22C 19/03
// C01B 3/00
F17C 13/00

(21)Application number : 55-139185

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL

(22)Date of filing : 03.10.1980

(72)Inventor : OSUMI YASUAKI
SUZUKI HIROSHI
KATO AKIHIKO
OGURO KEISUKE
NAKANE MASANORI

(54) MANUFACTURE OF MISCH METAL-NICKEL QUATERNARY ALLOY FOR OCCLUDING HYDROGEN AND MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To manufacture the titled alloy having characteristics which bring on less change in the hydrogenation pressure to the composition of hydride in the plateau range by heat treating a misch metal-nickel quaternary alloy at a specified temp.

CONSTITUTION: An alloy represented by the formula (where Mm is misch metal; A is Al, Co, Cr, Mn or Si; B is Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn or Si; A is always different from B; x is 0.1W2; y is 0.01W1.99; when A co, x is 0.1W4.9 and y is 0.01W4.89; and $x > y$) is heat treated at 500W1,000° C for 0.25W6hr under reduced pressure or in an inert gaseous atmosphere, and the treated alloy is cooled. Thus, unstable lattice gaps produced in the manufacture of the alloy disappear, so a single-phase alloy is obtd. Since this alloy reacts with hydrogen at a higher reaction rate in a hydrogen occluding and releasing process, the time required to complete the reaction is shortened, and the occlusion of hydrogen is finished in a shorter time.

MmNi 5-xAx-yBy

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—63670

⑬ Int. Cl.³
C 22 F 1/10
C 22 C 19/03
// C 01 B 3/00
F 17 C 13/00

識別記号

庁内整理番号

8019—4K

7217—4K

7059—4G

7617—3E

⑭ 公開 昭和57年(1982)4月17日

発明の数 1

審査請求 有

(全 5 頁)

⑮ 水素吸蔵用ミツシユメタル—ニツケル系四元合金の製造方法

⑯ 特 願 昭55—139185

⑰ 出 願 昭55(1980)10月3日

⑱ 発 明 者 大角泰章

箕面市桜ヶ丘1丁目17番25号

⑲ 発 明 者 鈴木博

池田市五月丘1丁目10番16号

⑳ 発 明 者 加藤明彦

松原市北新町4丁目2番36号

㉑ 発 明 者 小黒啓介

池田市五月丘3丁目4番13号

㉒ 発 明 者 中根正典

茨木市山手台5丁目6番13号

㉓ 出 願 人 工業技術院長

㉔ 指定代理人 工業技術院大阪工業技術試験所
長

明 細 書

1. 発明の名称

水素吸蔵用ミツシユメタル—ニツケル系四元合金の製造方法

2. 特許請求の範囲

一般式 $MmNi_{5-x}A_x-yB_y$ で表わされる合金を500～1000℃の温度に加熱し、次いでこの合金を冷却することを特徴とする水素吸蔵用ミツシユメタル—ニツケル系四元合金の製造方法。

ただし、式中 Mm はミツシユメタル、 A は Al , Co , Cr , Mn および Si からなる群から選ばれた元素、 B は Al , Co , Cr , Cu , Fe , Mn および Si からなる群から選ばれた元素を示し、 A と B とは互に異なる元素であり、 A が Al , Cr , Mn および Si のとき x は 0.1～2 の範囲の数、 y は 0.01～1.99 の範囲の数であり、 A が Co のとき x は 0.1～4.9 の範囲の数、 y は 0.01～4.89 の範囲の数であり、 x は y より大きい。

3. 発明の詳細な説明

本発明は水素吸蔵用ミツシユメタル—ニツケル系四元合金の製造方法の改良に関し、特に一定温度における水素吸蔵・解離圧特性の平坦部、いわゆるプラトー域での水素化物組成に対する水素化圧力の変化の少ない特性を有する合金の製造方法に関する。

従来から、ある種の金属、あるいは合金が、適当な圧力、温度の下で水素と反応して金属水素化物を生成することはすでに良く知られている。

この反応は他の固—気反応と比較して可逆性が良く、反応速度も大きく、しかも単位重量、または単位体積あたりの蓄熱量が大きいことから、金属水素化物はエネルギー変換材料として種々のシステムへの利用が考えられている。

ところでかかる利用の場合に、実用上極めて重要な特性の一つが一定温度における水素吸蔵・解離特性であり、特にプラトー域が平坦で水素化物組成に対する圧力変化の少ないことが要求されている。しかしながら、一般に水素吸蔵用

多元系合金は、成分単体金属をアルゴンアーク炉、高圧炉などで直接溶融、混合して製造するため、冷却過程で液体→固相への硬化が急激に起り、不安定な格子間隙を有するままに固化し、単相合金が得られにくく、プラトー域での圧力硬化が大きくなる欠点があつた。

そこで本発明は、かかる従来の欠点を解消することを目的とするものであり、得られた合金が単一相であり、結晶の格子間距離もほぼ一定になるため、従来の合金に比してプラトー域での圧力硬化が極めて少なく、実用上利用しうる水素量も多くなるという利点があり、しかも水素吸蔵・放出過程における水素との反応速度が速いため反応完結時間が短くなる等の特徴を有するものである。

すなわち本発明はミツシユメタル（以下、Mmと略記する）-ニッケル系四元合金を種々の条件で処理し、プラトー域での圧力硬化に及ぼす影響を検討した結果、ミツシユメタル-ニッケル系四元合金を合金の溶融温度以下で短時間、

処理することにより、前述した従来の欠点を解消できることを見出し本発明を完成した。

本発明は一般式 $MmNi_{5-x}A_x-yB_y$ で表わされる合金を $500 \sim 1000^\circ\text{C}$ の温度に加熱し、次いで冷却することを特徴とする水素吸蔵用ミツシユメタル-ニッケル系四元合金の製造方法である。ただし、式中 Mm はミツシユメタル、A は Al, Co, Cr, Mn および Si からなる群から選ばれた元素、B は Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn および Si からなる群から選ばれた元素を示し、A と B とは常に異なる元素であり、A が Al, Cr, Mn および Si のとき x は $0.1 \sim 2$ の範囲の数、y は $0.01 \sim 1.99$ の範囲の数であり、A が Co のとき x は $0.1 \sim 4.9$ の範囲の数、y は $0.01 \sim 4.89$ の範囲の数であり、x は y より大きい。

本発明で用いる原料の合金は Mm, ニッケル, Al, Co, Cr, Mn および Si からなる群から選ばれた元素 A、および Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, および Si からなる群から選ばれた、前記 A とは常に異なる元素 B からなるミツシユメタル-ニッケル系

四元合金であり、一般式 $MmNi_{5-x}A_x-yB_y$ で示されるものである。そして、A が Al, Cr, Mn および Si のとき x は $0.1 \sim 2$ 、y は $0.01 \sim 1.99$ の範囲の数である。

x が 0.1 以下では $MmNi_5$ に近い特性しか示さなくなつて金属 A および B の添加効果があられない。すなわち、 $MmNi_5$ 水素化物は解離圧が高いことから、活性化には十分な脱ガス後に高圧水素を印加するか、水素雰囲気中で低温で保持するか、または、この両者の組合せが必要であるという不利な点を生ずる。

x が 2 以上では活性化の容易さは保持されるものの、水素吸蔵能力が低下し、吸蔵水素の放出が困難となり、高温加熱と、時にはこれに減圧を組合せなければならないという問題点を生ずる。

また y が 0.01 以下では $MmNi_{5-x}A_x$ (A は Al, Cr, Mn および Si を示す) に近い特性しか示さなくなつて金属 B の添加効果があられない。すなわち、水素の放出速度が遅くなる。

y が 1.99 以上では水素吸蔵能力が著しく低下し、吸蔵水素の放出が困難となり、高温加熱と、時にはこれに減圧を組合せなければならないという問題点を生ずる。更に A が Co のとき x は $0.1 \sim 4.9$ 、y は $0.01 \sim 4.89$ の数である。勿論、すべての場合において $x > y$ である。x が 0.1 以下では、 $MmNi_5$ に近い特性しか示さなくなつて Co の添加効果があられない。すなわち、活性化には高圧水素を印加するか、水素雰囲気中で低温で保持するか、またはこの両者の組合せが必要であるという不利な点を生ずる。x が 4.9 以上では $MmCo_5$ に近い特性を示し、水素吸蔵量が $MmNi_5$ にくらべて約半分になるという問題点を生ずる。

また y が 0.01 以下では $MmNi_{5-x}Co_x$ に近い特性しか示さなくなつて金属 B の添加効果があられない。すなわち、水素の放出速度が遅くなる。

y が 4.89 以上では水素吸蔵能力が著しく低下し、吸蔵水素の放出が困難となり、高温加熱と、時にはこれに減圧を組合せなければならない

いという問題点を生ずる。

本発明はかかるミツシユメタル-ニッケル系四元合金を500~1000℃に加熱し、これを冷却することにより行なわれる。加熱は空気存在下で行なつても良いが、合金の表面層が酸化されることを考慮すれば減圧下、或は不活性ガス存在下、またはこの両者の組合せ等の不活性雰囲気下で行なうことが好ましい。

加熱は如何なる方法であつても良く、たとえばシリコニット、あるいはニクロム発熱体電気炉等により行なわれる。加熱温度は加熱時間との組合せにもよるが、通常では500~1000℃の範囲であり、好ましくは700~1000℃、より好ましくは800~1000℃、最も好ましくは900~1000℃の範囲である。

500℃以下では熱処理を長時間実施すれば上記の温度範囲で処理した時と同じ効果が得られるが、合金の大量製造には実用的でない。また1000℃以上では、合金の成分として比較的蒸気圧の高いAl, Cr, Mnなどを含む場合は、そ

の一部が揮散して水素化物の解離圧を高め、かつ目的とする組成の合金が得られなくなる。

加熱時間は加熱温度との関係から決定されるものであり、加熱温度が500~1000℃の範囲内で1000℃に近ければ短時間で良く、500℃に近ければやや長時間を要するが、一般には0.25~6時間の範囲である。0.25時間以下では、合金熱処理の効果が低下する傾向となり、6時間以上では熱処理効果に型がなくなる。

合金加熱後の冷却は、加熱後直ちに氷水中で急冷しても良いし、空気中で徐冷しても良い。

なお本発明で用いる合金の成分であるMmは一般にランタン25~35%（重量%、以下同じ）セリウム40~70%、プラセオジウム1~15%、ネオジウム4~15%、サマリウム+ガドリニウム1~7%、鉄0.1~5%、ケイ素0.1~1%、マグネシウム0.1~2%、アルミニウム0.1~1%等を含むものであり、各あかつ安価に入手できる。

また本発明で原料として用いる合金 $MmNi_{5-x}A_x-yBy$ は、公知の各種の方法で製造することができ、たとえばアルゴンアーク炉法が採用できる。すなわち、前述した合金組成になるようにMm, ニッケル, AおよびB成分の金属を夫々、粉末状または適当な形状、たとえば棒状で混合後、任意の形状にプレス成形し、この成形品をアルゴンアーク炉に投入し、不活性雰囲気中で加熱、熔融、放冷を数回繰返して組成の均質化を行なつた後、炉から取出し、これを原料の合金として使用する。

かかる本発明の方法によれば、比較的簡単な操作によつて $MmNi_{5-x}A_x-yBy$ 系合金に優れた効果を付与することができる。すなわち、原料の合金を500~1000℃で熱処理し、これを冷却することによつて合金製造時に生じた不安定な格子間隙が消失して単一相の合金が得られ、しかも結晶の格子間距離もほぼ一定になるので、従来の合金に比較して一定温度における水素吸蔵・解離圧特性の平坦部、プラトー域での圧力

変化が極めて少なく、また実用上利用できる水素量も多くなるという利点を有している。

しかも水素吸蔵、放出過程における水素との反応速度が速いため、反応完結時間が短くなり、短時間で水素吸蔵反応が終了する。更に、水素の吸蔵、放出反応を何度繰返しても合金自体の劣化は実質的に認められず、従つて長期間にわたる使用が可能であり、水素吸蔵用合金として極めて優れている。

更に本発明の方法はMm-ニッケル系四元合金ばかりでなく、主成分としてMmとNiを含有する三元以上の水素吸蔵用多元合金、たとえば $Mm_{1-x}A_xNi_5$ 、 $Mm_{1-x}A_xNi_{5-y}By$ 、 $Mm_{1-x}A_x-xC_xNi_5$ 、 $Mm_{1-x}A_x-xC_xNi_{5-y}By$ 、 $Mm_{1-x}A_xNi_{5-y}By-xC_x$ （いずれもA, BおよびCは相異なる元素）などについても同様に用いることができる。

次に本発明の実施例を述べる。

実施例1

アルゴンアーク熔融炉法により製造された従来の合金 $MmNi_{4.5}Mn_{0.25}Cr_{0.25}$ 、 $MmNi_{4.5}Al_{0.25}Mn_{0.25}$ 、

$\text{MmNi}_{4.5}\text{Al}_{0.25}\text{Si}_{0.25}$, $\text{MmNi}_{4.5}\text{Al}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}$,

$\text{MmNi}_{4.5}\text{Al}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}$ および $\text{MmNi}_{2.5}\text{Co}_{2.0}\text{Al}_{0.5}$ をそれぞれ石英容器に入れ、容器内にアルゴンを導入して容器内を十分にガス置換した後、真空装置で容器内を1 torrの圧力に保持した。この容器をあらかじめ900℃に保持した電気炉中に入れ、熱処理を行なつた。2時間後に熱処理を停止し、直ちに氷水中で冷却して熱処理合金を得た。

このように、熱処理温度および処理時間を変化させたときの熱処理効果への影響を第1表に示す。

第 1 表

加熱時間 (hr) 温度 (℃)	0.25	0.5	2.0	6.0	10.0
1000	A	A	A	A	A
900	A	A	④	A	A
800	B	A	A	A	A
700	C	B	A	A	A
600	D	C	B	A	A
500	—	D	C	B	A

従来の合金の粉末X線回折図を第1図に示す。第1図から明らかなように、本発明により熱処理をした合金のX線回折図は、熱処理をしない合金のX線回折図に比較して図形がシャープになり、ピークの半値巾が著しく小さくなり、均質な結晶相となつてゐることが理解できる。

実施例 3

実施例2の熱処理をした $\text{MmNi}_{4.5}\text{Al}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}$ を減圧下に800℃で加熱脱ガスし、水素で十分活性化させた後に、水素吸蔵反応における $\text{MmNi}_{4.5}\text{Al}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}$ -H系の吸蔵圧力-水素化物組成等温線(400℃)を熱処理をしない合金のそれと比較した。

結果を第2図に示す。

従来から、 MmNi_5 のニッケルの一部を他の元素で置換した場合、置換が進行するにつれてプラトー域での圧力勾配が著しく傾斜することが知られており、たとえば $\text{MmNi}_{5-x}\text{Ax-yBy}$ 系合金では、 x が0.1~2の範囲で増大するにつれ

注：熱処理効果に900℃、2時間の熱処理条件で出現した効果を100として比較した。

A : 90~100%

B : 70~90%

C : 50~70%

D : 50%以下

第1表から明らかなように、熱処理温度500~1000℃、処理時間0.25時(15分)、好ましくは処理時間6時間の条件で得られた熱処理合金は、いずれも熱処理効果が著名であり、後述の第1~3図に示すように結晶性が良好であり、水素吸蔵圧-組成等温線のプラトー域での圧力変化が極めて少なく、水素吸蔵速度が速く、水素吸蔵材料として優れたものである。

実施例 2

アルゴンアーク炉溶融法により製造された従来の合金、 $\text{MmNi}_{4.5}\text{Al}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}$ を1 torrのアルゴン雰囲気中、900℃で2時間熱処理を行なつた。この熱処理をした合金と、熱処理をしない

てプラトー域の傾斜も漸増する。

しかしながら第2図に示すように、本発明の熱処理をした合金； $\text{MmNi}_{4.5}\text{Al}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}$ の水素吸蔵圧-組成等温線Aのプラトー域での圧力変化が3.0~5.0気圧の範囲であるのに対して、従来の熱処理をしない合金の等温線Bは1.3~9.0気圧の範囲で大きく変化しており、本発明に係る合金が水素吸蔵材料として極めて優れた特性を有することが明らかである。

実施例 4

実施例2の熱処理をした合金 $\text{MmNi}_{4.5}\text{Al}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}$ の水素吸蔵時の反応速度を測定した。

結果を熱処理をしない $\text{MmNi}_{4.5}\text{Al}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}$ のそれと比較して第3図に示す。

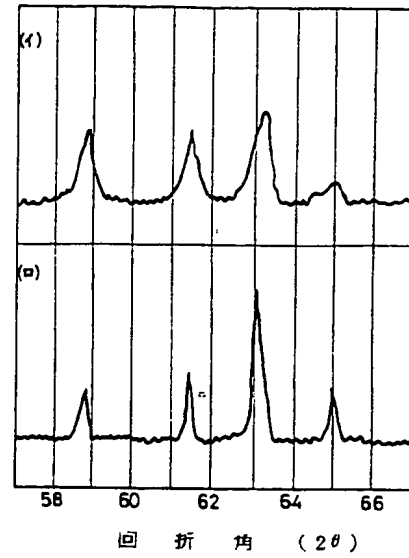
第3図から明らかなように、熱処理をした合金の水素吸蔵反応率Aは、熱処理をしない合金の反応率Bに比して約1/2の時間で反応が終了する。

4. 図面の簡単な説明

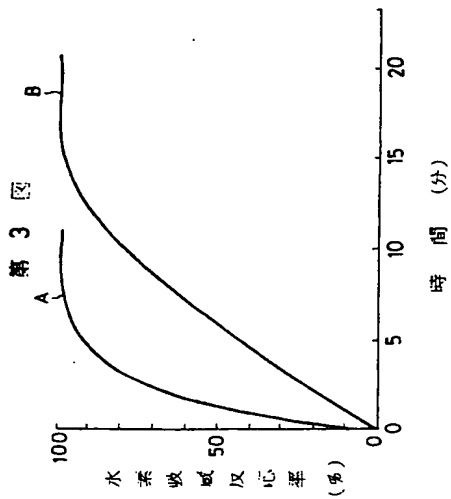
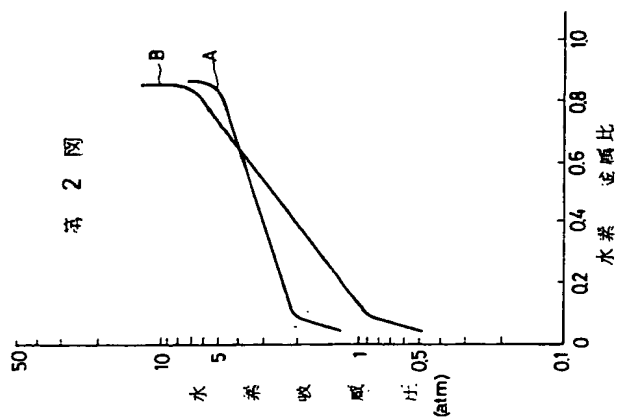
第1図は本発明の方法および従来の方法によ

り得られた合金、 $MmNi_{4.5}Al_{0.25}P_{0.25}$ の粉末 X
線解析図、第 2 図はこれら合金の水素吸収圧 -
水素化物組成等温線図、第 3 図はこれら合金の
水素吸収速度と時間の関係を示す図である。

第 1 図



特許出願人 工業技術院長 石坂 誠一
指定代理人 工業技術院大阪工業技術試験所長
内 藤 一 男



THIS PAGE BLANK (USPTO)